

Japan Patent Office (JP)

LS # 137

Public Report of Opening of the Patent

Opening No. of patent: S 53-15747

Date of Opening: May 26, 1978

Int.Cl.
C 08 J 7/04

Distinguishing mark

Japan Classification
25(5)K 111.5Adjusting No. in Office
6365-47

Number of items requested: 1

a method of preventing static charging of a plastic mold

Application of the patent: No. S 48-95759

Date of application: Aug. 28, 1973

Opening No.: S 50-45055

Opening date: April 22, 1975

Inventor: Mutsuo Tokuwame

1-2-6, Anzono, Otake-shi

Applicant: Mitsui Petroleum Chemical Manufacturing Corp.

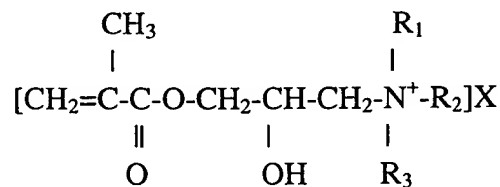
3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo

Assigned Representative: Kazu Yamaguchi, Patent Attorney

Detailed Report

Sphere of the patent application
(claim 1)

Claim 1 is concerning a method of preventing electric charging of a plastic mold which has the following characteristic: A solution consists of compound A indicated by general formula [I]



(in the formula, R₁, R₂, and R₃ indicates alkyl groups with 1 or 4 carbon atoms; X indicates a halogen atom or ClO₄), a vinyl compound (B) which is α,β-unsaturated carboxylic acid or its ester, amide, styrene, and ester carbonate of unsaturated alcohol, a polymerization initiator (C), and a solvent (D). This solution is heated to form a polymer

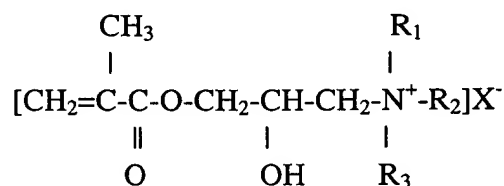
solution. The plastic mold may be immersed in this solution or the polymer solution can be applied to the plastic mold. After this, the plastic mold is heated to at least 60°C for 10 minutes or more.

Detailed explanation of invention

This invention is concerning a permanent method for preventing electric charging of a plastic mold.

In this invention, plastic mold means any molded object which consists of thermo plastic resin such as polyolefin, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polyester polyamide, polyacryl base resin, or a thermo plastic resin which also has additives such as stabilizers, fillers, or pigment. This invention is excellent for use with molds which consist of polyamide or polyacryl based resins or their blends, or a part molded from polyolefin containing glass fiber. In general, a plastic mold builds a lot of static electricity. Because of this, dust is attracted to the surface of the molded part, and the value of the merchandise is reduced. In order to prevent this, static preventers have been kneaded in the resin to be molded or applied to the surface of the molded part, or the molded part can be immersed in a solution containing a static preventer. However, the kneading method takes a long time to acquire the static prevention effect. In some cases, it may adversely affect the mechanical properties of the plastic. The coating or immersion method are inferior because the protection can be washed away.

This invention produces a long-lasting static prevention effect for a plastic mold by co-polymerization of the compound indicated by general formula [I]



which is a static preventer and a vinyl compound to acquire a polymer which is soluble in water. This is then applied to the surface of a plastic mold. This invention is concerning a method of preventing static charging of a plastic mold which has the following characteristic: A solution consists of compound A indicated by general formula [I] (in the formula, R1, R2, and R3 indicates alkyl groups with 1 or 4 carbon atoms; X indicates a halogen atom or ClO₄), a vinyl compound (B) which is α,β-unsaturated carboxylic acid or its ester, amide, styrene, and ester carbonate of unsaturated alcohol, a polymerization initiator (C), and a solvent (D). This solution is heated to form a polymer solution. The plastic mold may be immersed in this solution or the polymer solution can be applied to the plastic mold. After this, the plastic mold is heated to at least 60°C for 10 minutes or more.

Representative compounds used in this invention which are indicated by general formula [I] will have R1, R2, and R3 as methyl or ethyl groups and X will be chlorine.

The compound indicated by general formula [I] used for preparation of the polymer solution should be used in the ratio of 10 to 50 wt. parts of the whole. When it is less than 10 wt. parts, static prevention is not sufficient. On the other hand, if it exceeds

50 wt. parts, it will become water-soluble, and the lifetime of the static prevention effect is considerably reduced.

The vinyl compound used in this invention may be α,β -unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid or methacrylic acid; ester groups such as methyl ester, ethyl ester; amide groups such as acryl amide, methacryl amide; ester carbonates of unsaturated alcohol such as styrene, or vinyl acetate. These are preferred because they can be co-polymerized with the compound indicated by general formula [I], the polymer will have low solubility in water, etc. Methyl methacrylate, methacryl amide, styrene, vinyl acetate, etc. are especially suitable. The amount of vinyl compound should be 50 to 90 wt. parts.

The polymerization initiator used in this invention can be a so-called oxidation-reduction catalyst which uses a peroxide such as benzoyl peroxide, lauryl peroxide, third butyl peroxide, ammon persulfate, or sodium persulfate and hydro sulfite, sulfite, or thiosulfite together. The polymerization initiator is generally used in 0.01 to 1.0 wt. part.

The solvent used in this invention can be an alcohol such as methanol, ethanol, benzyl alcohol, ethylene glycol, or propylene glycol since it makes the compound indicated by general formula [I] and the vinyl compound soluble. In general, methanol or ethanol is used. The appropriate amount of solvent is 100 to 100,000 wt. parts. If it is less than 100 wt. parts, the viscosity of the polymer solution is increased, it becomes difficult to attach uniformly to the plastic mold. However, if it is more than 100,000 wt. parts, the amount of effective static preventing polymer attached to the plastic mold is small, and the static prevention effect is not sufficient.

When the solution of the compound indicated by general formula [I], vinyl compound, polymerization initiator, and solvent is prepared in the above ratio and heated, the compound indicated by general formula [I] and vinyl compound are easily co-polymerized. A polymer acquired by heating this solution for 1 to 24 hours at 60 to 80°C will be extremely water resistant when attached to the surface of a plastic mold.

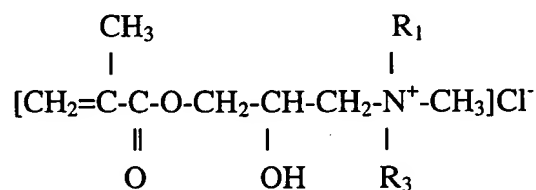
One method of attaching the polymer to a plastic mold is to heat it after applying it by a conventional method such as spraying or immersing. Heating is done to at least 60°C, preferably 60°C to 160°C, for at least 10 minutes, preferably 10 minutes to 24 hours. When the plastic mold with polymer attached to it is heated for more than 24 hours at temperature exceeding 160°C, the plastic mold may be damaged or even melt. In addition, the plastic mold must be immersed in the polymer solution at room temperature for only a second.

This method of preventing static on a plastic mold is fast acting. It is very durable and water resistant. In addition, it will not the damage appearance of the plastic mold. Rather, luster is increased, and it improves merchandise value.

Next, examples of practice are described. In this example of practice, water resistance is determined by the surface resistance measured after leaving the part for a predetermined time in 100 ml/min. cm^2 of running water at 25°C and drying it. In addition, surface resistance is measured at 23°C and 65 % relative humidity using a 4329A type insulation resistance meter manufactured by Yokogawa Hewlett Packard Corp.

Examples of practice 1 to 3, Examples of comparison 1 to 3

Polypropylene containing glass fiber was injection-molded at 200°C, and a plate (surface resistance: $2 \times 10^{17} \Omega$) was acquired. Next, a solution of 35 g of



65 g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 200 g of methanol was heated for 24 hours at 65°C, and a polymer solution was acquired (its viscosity measured by Canon viscometer was 850 cm stokes). Methanol was added to make a 5 % methanol solution. The molded plate was immersed for 1 second in this solution. After removing it, it was heated in an air oven for the temperature and time specified in table 1. When this plate was washed for the time specified in table 1, the surface resistance was measured. The result is also shown in table 1.

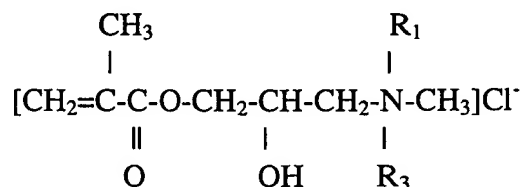
Table 1

		Ex of comp1	Ex of comp2	Ex of comp3	Ex of pract 1	Ex of pract 2
Heating temperature		50C		150C		
Heating time		30 min	1hr	5 min	30 min	1hr
Washing time (hr)	0	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	$5 \times 10^{16} \Omega$	$5 \times 10^{16} \Omega$	$9 \times 10^{15} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$
	20	-	-	-	$3 \times 10^{12} \Omega$	$4 \times 10^{12} \Omega$
	40	-	-	-	$1 \times 10^{12} \Omega$	$1 \times 10^{12} \Omega$
	100	-	-	-	$2 \times 10^{12} \Omega$	$1 \times 10^{12} \Omega$

As long as the surface resistance is $1 \times 10^{13} \Omega$ or less, there will be no problems in actual use. If the temperature of the mold in the air oven is 50°C (example of comparison 1 and 2), heating is insufficient, and the surface resistance value becomes high in a short time. When the heating time as short as 5 minutes (example of comparison 3), the surface resistance value becomes high in a short time.

Examples of practice 3 to 4, Examples of comparison 4 to 5

A three-part base plastic which consisted of acrylonitrile, methyl methacrylate, and NBR (composition ratio: 67:33:12) was molded to form a film (surface resistance: $1 \times 10^{16} \Omega$) at 190°C by air-cooled inflation method. Next, a solution of 20 g of



80 g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 150 g of ethanol was heated for 24 hours at 63°C , and a polymer solution was acquired (its viscosity measured by a Canon viscometer was 900 cm stokes). Ethanol was added to make a 3 % ethanol solution. After the film was immersed in this solution, it was heated in an air oven for the temperature and time specified in table 2. The film was washed for the time specified in table 2, and surface resistance was measured. The result is also shown in table 2.

Table 2

		Ex of comp 4	Ex of comp 5	Ex of pract 3	Ex of pract 4
Heating temperature		50C		60C	
Heating time		30 min	24 hr	30 min	24 hr
Washing hours	0	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
	2	$2 \times 10^{15} \Omega$	$4 \times 10^{13} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$
	50	$8 \times 10^{15} \Omega$	$6 \times 10^{15} \Omega$	$2 \times 10^{12} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$
	100	-	-	$6 \times 10^{13} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$

As long as the surface resistance is $1 \times 10^{13} \Omega$ or less, there will be no problems in actual use. If the temperature of the mold in the air oven is 50°C (example of comparison 5 and 6), heating is insufficient, and the surface resistance value becomes high in a short time.

Example of practice 5

Low-pressure injection-molding at 260°C was used to make plates from currently available polyethylene and polypropylene (surface resistance: $3 \times 10^{17} \Omega$ and higher). These plates, a hard polyvinyl chloride plate (surface resistance: $3 \times 10^{16} \Omega$), and a nylon-6 film (surface resistance: $5 \times 10^{15} \Omega$) were immersed in the polymer solution used in examples of practice 1 and 2. After that, the parts were heated for the temperature and time specified in table 3. After these molds were washed for the time specified in table 3, surface resistance was measured. The result is shown in table 3.

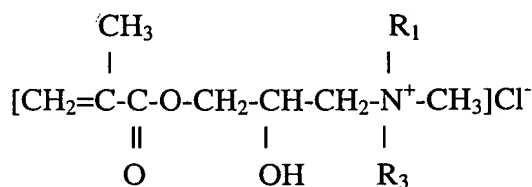
Table 3

Molded product		polyethylene	polypropylene	Polyvinyl chloride	Nylon 6
Heating temperature		120C	120C	100C	150C
Heating time		20 hr	20 hr	10 hr	3 hr
Washing time (hr)	0	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
	2	$3 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
	20	$5 \times 10^{12} \Omega$	$7 \times 10^{12} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$
	40	$2 \times 10^{13} \Omega$	$1 \times 10^{13} \Omega$	$5 \times 10^{12} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$
	100	$4 \times 10^{13} \Omega$	$5 \times 10^{13} \Omega$	$8 \times 10^{12} \Omega$	$6 \times 10^{11} \Omega$

As long as the surface resistance is $1 \times 10^{13} \Omega$ or less, there will be no problems in actual use. The nylon-6 film has especially good water resistance.

Examples of practice 6 to 7, Examples of comparison 6

A solution of 40 g of



60 g of styrene, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 150 g of methanol was heated for 11 hours at 63°C, and a polymer solution was acquired (its viscosity measured by a Canon viscometer was 670 cm stokes). Methanol was added to make a 5 % methanol solution. Next, a currently available pre-molded polyethylene terephthalate film was immersed in the solution and heated in an air oven for the temperature and time specified in table 4. This film was washed for the time specified in table 4, and surface resistance was measured. The result is shown in table 4.

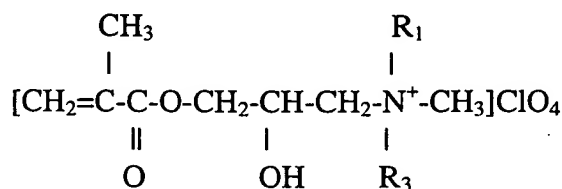
Table 4

		Ex of comp 6	Ex of pract 6	Ex of pract 7
Heating temperature		50C	120C	150C
Heating time		20 hr	20 hr	1 hr
Washing hours	0	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	$3 \times 10^{12} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	20	$1 \times 10^{14} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$
	50	$6 \times 10^{15} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$

As long as the surface resistance is $1 \times 10^{13} \Omega$ or less, there will be no problems in actual use. If the temperature is 50°C (example of comparison 6), heating is insufficient, and the surface resistance value becomes high in a short time.

Example of practice 8

A solution of 30 g of



, 70 g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 200 g of methanol was heated for 24 hours at 65°C , and polymer solution was acquired (its viscosity measured by a Canon viscometer was 800 cm stokes). Methanol was added to make a 5 % methanol solution. Next, a mold similar to example of practice 5 was immersed in the solution and heated in an air oven for the temperature and time specified in table 5. This film was washed for the time specified in table 5, and surface resistance was measured. The result is shown in table 5.

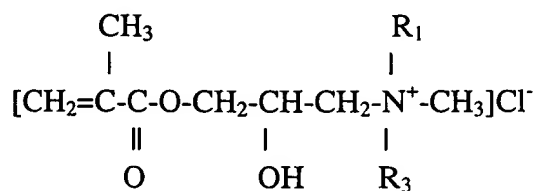
Table 5

		polyethylene	polypropylene	Polyvinyl chloride	Nylon 6
Heating temperature		120C	130C	100C	150C
Heating time		20 hours	20 hours	10 hours	3 hours
Washing hours	0	$8 \times 10^{10} \Omega$	$9 \times 10^{10} \Omega$	$7 \times 10^{10} \Omega$	$8 \times 10^{10} \Omega$
	2	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$	$9 \times 10^{10} \Omega$
	50	$2 \times 10^{13} \Omega$	$4 \times 10^{13} \Omega$	$2 \times 10^{12} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
	100	$5 \times 10^{13} \Omega$	$6 \times 10^{13} \Omega$	$5 \times 10^{12} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$

As long as the surface resistance is $1 \times 10^{13} \Omega$ or less, there will be no problems in actual use.

Example of comparison 7

100 g of



300 g of water as solvent, 0.5 g of potassium peroxide as catalyst were heated for 15 hours at 60°C in a nitrogen atmosphere. This solution was precipitated in acetone. After it was dried, a homo-polymer was acquired (polymer yield: 96 %). Next, 5 g of this homo-polymer was dissolved in 500 ml of methanol. Then a mold similar to example of practice 5 was immersed in the solution and heated in an air oven for the temperature and time specified in table 6. This film was washed for the time specified in table 6, and surface resistance was measured. The result is shown in table 6.

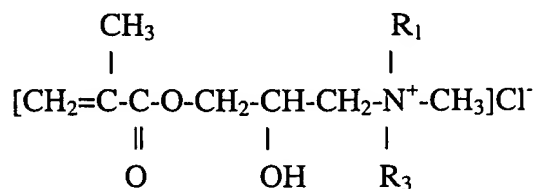
Table 6

		polyethylene	polypropylene	Polyvinyl chloride	Nylon 6
Heating temperature		120C	130C	100C	150C
Heating time		20 hours	20 hours	10 hours	5 hours
Washing hours	0	$3 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$	$1 \times 10^{10} \Omega$
	2	$5 \times 10^{15} \Omega$	$6 \times 10^{15} \Omega$	$5 \times 10^{14} \Omega$	$7 \times 10^{13} \Omega$
	50	$2 \times 10^{16} \Omega$	$1 \times 10^{16} \Omega$	$3 \times 10^{15} \Omega$	$2 \times 10^{14} \Omega$
	100	-	-	-	$6 \times 10^{15} \Omega$

Water-resistance was inferior when this homo-polymer was applied.

Example of practice 9

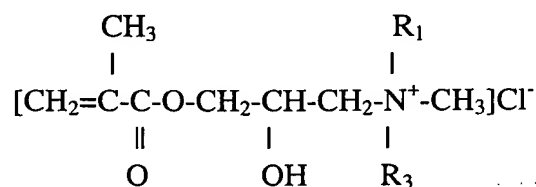
A solution of 30 g of



70 g of methyl methacrylate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 300 g of ethanol was heated for 24 hours at 61°C, and a polymer solution was acquired. Ethanol was added to make a 5 % ethanol solution. Next, a plate made of polypropylene containing glass fiber like the one used in example of practice 1 above was immersed in this solution for 1 second and taken out. It was heated for 30 minutes at 100°C. This film was washed for the time specified in table 7, and surface resistance was measured. The result is shown in table 7.

Example of practice 10

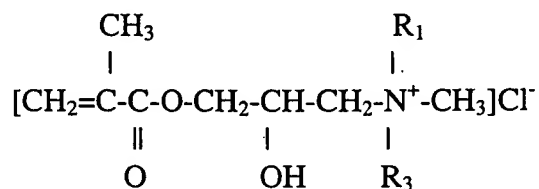
A solution of 40 g of



60 g of acryl amide, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 300 g of ethanol was heated for 24 hours at 62°C, and a polymer solution was acquired. Ethanol was added to make a 5 % ethanol solution. Next, this solution was used to treat a polypropylene plate containing glass fiber under similar conditions as example of practice 9 above. After that, the surface resistance was measured. The result is shown in table 7.

Example of practice 11

A solution of 10 g of



90 g of vinyl acetate, 0.5 g of benzoyl peroxide, and 150 g of ethanol was heated for 10 hours at 60°C, and a polymer solution was acquired. Ethanol was added to make a 5 % ethanol solution. Next, this solution was used to treat a polypropylene plate containing glass fiber under similar conditions as example of practice 9 above. After that, the surface resistance was measured. The result is shown in table 7.

Table 7

		Ex of pract 9	Ex of pract 10	Ex of pract 11
Heating temperature			100C	
Heating time			30 min	
Washing hour	0	$4 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$
	2	$8 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
	50	$4 \times 10^{12} \Omega$	$6 \times 10^{12} \Omega$	$2 \times 10^{12} \Omega$
	100	-	-	-

特 許 公 報

昭53-15747

⑤ Int.Cl.²
C 08 J 7/04識別記号 ⑤日本分類
25(5) K 111.5庁内整理番号 ④公告 昭和53年(1978) 5 月 26日
6365-47

発明の数 1

(全 6 頁)

1

⑤プラスチック成形物の帯電防止法

②特 願 昭48-95759
 ②出 願 昭48(1973)8月28日
 公 開 昭50-45055
 ④昭50(1975)4月22日

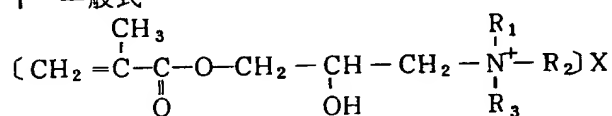
⑦発 明 者 徳和目睦男
 大竹市御園1の2の6

⑦出 願 人 三井石油化学工業株式会社
 東京都千代田区霞が関3の2の5

⑦代 理 人 弁理士 山口和

⑦特許請求の範囲

1 一般式



〔I〕

(式中R₁, R₂およびR₃は炭素原子数1ないし4のアルキル基、Xはハロゲン原子またはCLO₄を表わす。)で示される化合物(A)、α, β-不飽和カルボン酸、そのエステル、アミド、スチレンおよび不飽和アルコールのカルボン酸エステルから選ばれるビニル化合物(B)、重合開始剤(C)および溶媒(D)からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を60℃以上で10分以上加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法。

発明の詳細な説明

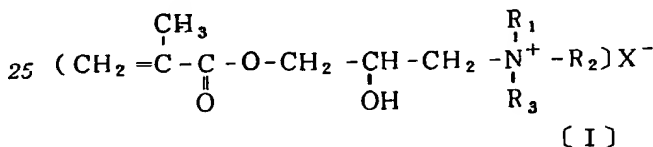
本発明はプラスチック成形物の永続的帯電防止法に関する。

本発明においてプラスチック成形物とはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂あるいは安

2

定剤、充填剤、顔料などの添加剤を配合してなる前記熱可塑性樹脂組成物からなる成形物をいう。本発明はポリアミド、ポリアクリル系樹脂あるいはその組成物からなる成形物やガラス繊維入りポリオレフィンの成形物への適用においてすぐれている。一般にプラスチック成形物は静電気の発生が著しく、そのために成形物表面に塵埃が付着し、商品価値が低下する。それを防止するためプラスチックに帯電防止剤を練り込んだ後成形したり、成形物の表面に帯電防止剤を塗布したり、成形物を帯電防止剤を含む溶液中に浸漬したりする方法が一般に行なわれている。しかし練り込み法では帯電防止効果の発現に長時間を要し、場合によってはさらにプラスチックの機械的特性などに悪影響を及ぼす欠点がある。一方、塗布法や浸漬法では、帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性に劣ることが大きな欠点であった。

本発明は帯電防止効果のある後記一般式〔I〕で示される化合物とビニル化合物との共重合を行ない帯電防止効果を有する水に不溶な重合体を得、これをプラスチック成形物の表面に付着させ、プラスチック成形物の帯電防止効果を永続的に維持しようとするものであり、一般式



(式中R₁, R₂およびR₃は炭素原子数1ないし4のアルキル基、Xはハロゲン原子またはCLO₄を表わす。)で示される化合物(A)、α, β-不飽和カルボン酸、そのエステル、アミド、スチレンおよび不飽和アルコールのカルボン酸エステルから選ばれるビニル化合物(B)、重合開始剤(C)および溶媒(D)からなる溶液を加熱して得られた重合体溶液にプラスチック成形物を浸漬し取り出した後あるいは前記重合体溶液をプラスチック成形物に塗布した後、プラスチック成形物を60℃以上で

3

10分以上加熱することを特徴とするプラスチック成形物の帯電防止法である。

本発明において使用される一般式〔I〕で示される化合物としては R_1 、 R_2 および R_3 がメチル基またはエチル基、 X が塩素の場合が代表的である。

重合体溶液の調合に使用する一般式〔I〕で示される化合物は10ないし50重量部の割合であるのが好ましい。10重量部未満の場合は帯電防止効果が十分でなく、50重量部を越える場合は、重合体中の一般式〔I〕で示される化合物単位の含有量がふえ、水溶性になるので帯電防止効果の永続性が著しく劣る。

本発明に使用されるビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステルなどのエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類、スチレン、酢酸ビニルなどの不飽和アルコールのカルボン酸エステルなどが、一般式〔I〕で示される化合物との共重合性、得られた重合体の水溶性の点から推奨される。特に好ましいのはメタクリル酸メチル、メタクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどである。ビニル化合物の使用量は50ないし90重量部であるのが好ましい。

本発明に使用される重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、第三ブチルペルオキシドなどの過酸化化合物や、過硫酸アンモンまたは過硫酸ナトリウムとヒドロサルファイト、サルファイトまたはチオサルファイトを共用するいわゆる酸化還元触媒などが用いられる。重合開始剤は0.01ないし1.0重量部使用されるのが一般的である。

本発明に使用される溶媒はメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコールであるのが一般式〔I〕で示される化合物およびビニル化合物を可溶にするので好ましい。一般的にはメタノールまたはエタノールが用いられる。溶媒の使用量は100ないし100,000重量部が適当であり、100重量部より少ないと重合体溶液の粘度が大きくなり粘稠性が増すためプラスチック成形物への均一な付着が困難となるため適当ではなく、100000重量部より多いと、プラスチック成形物への有効な帯電防止重合体の付着量が少なく、

4

帯電防止効果が十分でない。

一般式〔I〕で示される化合物、ビニル化合物、重合開始剤および溶媒からなる溶液を前述の割合で調合後、加熱すると、一般式〔I〕で示される化合物とビニル化合物とが容易に共重合を開始するが、60℃ないし80℃の温度で1時間ないし24時間加熱して得られる重合体が、プラスチック成形物の表面に付着した場合の耐水洗性においてすぐれている。

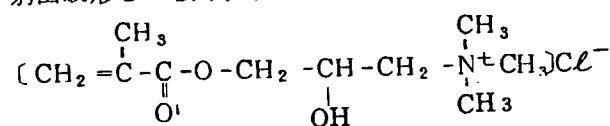
前記重合体をプラスチック成形物に付着する方法としては、浸漬あるいはスプレーなどによる塗布のように通常実施されている方法を実施した後、加熱する方法が採用できる。この加熱は60℃以上とくに好ましくは60℃ないし160℃で、10分間以上とくに好ましくは10分間ないし24時間行われる。前記重合体を付着させたプラスチック成形物を160℃を越える温度で24時間を越える時間加熱すると、プラスチック成形物が熔融したり劣化するので好ましくない。なお浸漬は常温の重合体溶液にプラスチック成形物を瞬間的浸漬するだけでも十分である。

本発明の帯電防止法を施したプラスチック成形物は、帯電防止効果の発現が早く、かつ帯電防止効果の永続性すなわち耐水洗性にすぐれている。またプラスチック成形物の外観がそこなわれることがなく、むしろ光沢が増し、商品価値を高める効果もある。

次に実施例を示すが、実施例において耐水洗性は成形物100ml/分 cm^2 の流水(温度25℃)中に所定の時間放置した後乾燥し、測定した表面抵抗で示した。なお表面抵抗は横河ヒューレットパッカート社製4329A型絶縁抵抗計を用いて、温度23℃相対湿度65%の雰囲気下で測定した。

実施例 1～2、比較例 1～3

ガラス繊維入りポリプロピレンを200℃で、射出成形して板(表面抵抗 $2 \times 10^{17} \Omega$)を得た。



が35g、メタクリル酸メチル65g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65℃で24時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘

度は850センチストークスであつた。)にさら *加熱した。この板について第1表に示す時間だけにメタノールを加え、5%メタノール溶液にした。水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果は第1表に示した。

この溶液に前記板を1秒間浸漬し取り出した後、第1表に示す温度および時間だけエアオープンで*

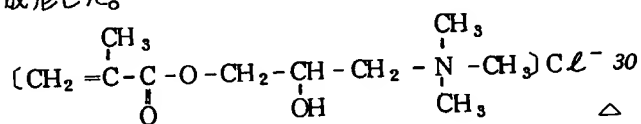
第 1 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
加 熱 温 度		50℃		150℃		
加 熱 時 間		30分間	1時間	5分間	30分間	1時間
水 洗 時 間	0時間	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	5×10^{10}	5×10^{10}	9×10^{15}	8×10^{11}	8×10^{11}
	20	—	—	—	3×10^{12}	4×10^{12}
	40	—	—	—	1×10^{12}	1×10^{12}
	100	—	—	—	2×10^{12}	1×10^{12}

この場合、表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。エアオープンにおける成形物の加熱温度が50℃(比較例1および2)では加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きくなる。また加熱時間が5分(比較例3)と短い場合も同様に表面抵抗値が短時間で大きくなる。

実施例 3~4、比較例 4~5

アクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよびNBR からなる3成分系プラスチック(組成比67:33:12)を空冷インフレーション法で190℃でフィルム(表面抵抗 $1 \times 10^{10} \Omega$)に成形した。



△が20g、メタクリル酸メチル80g、過酸化ベンゾイル0.5g、およびエタノール150gからなる溶液を63℃で24時間加熱して得られる溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は900センチストークスであつた。)にさらにエタノールを加えて、3%エタノール溶液にした後、前記フィルムを浸漬しエアオープンで第2表に示す温度および時間だけ加熱した。エアオープンから取り出したフィルムについて第2表に示す時間だけ水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果は第2表に示した。

第 2 表

		比較例 4	比較例 5	実施例 3	実施例 4
加 熱 温 度		50℃		60℃	
加 熱 時 間		30分間	24時間	30分間	24時間
水 洗 時 間	0時間	$7 \times 10^{11} \Omega$	$8 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$7 \times 10^{11} \Omega$
	2	2×10^{15}	4×10^{13}	7×10^{11}	8×10^{11}
	50	8×10^{15}	6×10^{15}	2×10^{12}	5×10^{11}
	100	—	—	6×10^{13}	3×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

加熱温度が50℃(比較例5および6)では、加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きくなる。

る。

実施例 5

市販の低圧法ポリエチレン、ポリプロピレンを260℃で射出成形した板(表面抵抗 $3 \times 10^{17} \Omega$ 以上)、市販の硬質ポリ塩化ビニル板(表面抵抗 $3 \times 10^{16} \Omega$)および6-ナイロンフィルム(表*

*面抵抗 $5 \times 10^{15} \Omega$)を実施例1~2と同一の重合体溶液に浸漬した後、第3表に示す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物について第3表に示す時間だけ水洗を行なった後、表面抵抗を測定した。結果は第3表に示した。

第 3 表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	120℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	$3 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$	$1 \times 10^{11} \Omega$
	2	3×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{11}
	20	5×10^{12}	2×10^{11}	5×10^{11}
	40	2×10^{13}	5×10^{12}	5×10^{11}
	100	4×10^{13}	8×10^{12}	6×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。6-ナイロンフィルムに対して20は特に耐水洗性がすぐれていることがわかる。

実施例 6~7、比較例 6

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3) \text{CLO}^- \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad 25$$
 が40g、スチレン60g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール150gからなる溶液を63℃で11時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は670センチトックスであつた。)にさらにメタノールを加えて、5%メタノール溶液にした後、すでに成形された市販のポリエチレンテレフタレートフィルムを浸漬し、エアーオープンで第4表に示す温度および時間だけ加熱した。このフィルムについて第4表に示す時間だけ水洗を行なつた後、表面抵抗を測定した。結果は第4表に示した。

第 4 表

	比較例6	実施例6	実施例7
加熱温度	50℃	120℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	1時間
水洗時間	0時間	$2 \times 10^{11} \Omega$	$2 \times 10^{11} \Omega$
	2	3×10^{12}	2×10^{11}
	20	1×10^{14}	3×10^{11}
	50	6×10^{15}	5×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば実用上問題ない。

加熱温度が50℃(比較例6)では加熱が不十分で、表面抵抗値が短時間で大きくなる。

実施例 8

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3) \text{CLO}_4^- \\ | \quad | \quad | \\ \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 が30g、メタクリル酸メチル70g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびメタノール200gからなる溶液を65℃で24時間加熱して得られる重合体溶液(キャノンフエンスケ粘度計で測定した粘度は800センチトックスであつた。)にさらにメタノールを加えて5%メタノール溶液とした後に実施例5と同様な成形物を浸漬し第5表に示

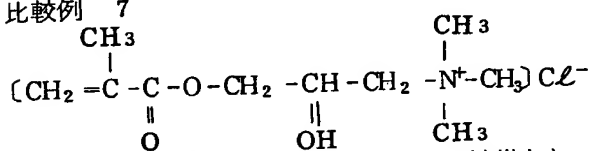
す温度および時間だけ加熱した。これらの成形物 * 表面抵抗を測定した。結果は第5表に示した。
について第5表に示す時間だけ水洗を行なった後*

第5表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	130℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	3時間
水洗時間	0時間	0時間	0時間	0時間
0時間	$8 \times 10^{10} \Omega$	$9 \times 10^{10} \Omega$	$7 \times 10^{10} \Omega$	$8 \times 10^{10} \Omega$
2	2×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{11}	9×10^{10}
50	2×10^{13}	4×10^{13}	2×10^{12}	1×10^{11}
100	5×10^{13}	6×10^{13}	5×10^{12}	1×10^{11}

この場合表面抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以下であれば * 60℃で15時間加熱した。この溶液をアセトン
実用上問題ない。 15 中に投入して沈殿させ、乾燥し前記のホモポリマ

比較例 7



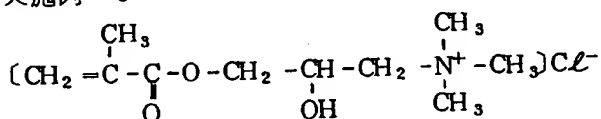
を100g、溶媒として水300g、触媒として20について第6表に示す時間だけ水洗を行なった後、
過硫酸カリウム0.5gを用いて窒素雰囲気中で * 表面抵抗を測定した。結果は第6表に示した。

第6表

成形物	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリ塩化ビニル	6-ナイロン
加熱温度	120℃	130℃	100℃	150℃
加熱時間	20時間	20時間	10時間	5時間
水洗時間	0時間	0時間	0時間	0時間
0時間	$3 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$	$2 \times 10^{10} \Omega$	$1 \times 10^{10} \Omega$
2	5×10^{15}	6×10^{15}	5×10^{14}	7×10^{13}
5	2×10^{16}	1×10^{16}	3×10^{15}	2×10^{14}
10	—	—	—	6×10^{15}

これよりホモポリマーを塗布すると耐水性が劣
ることがわかる。

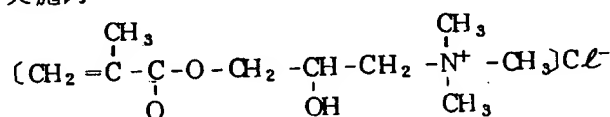
実施例 9



が30g、メタクリル酸70g、過酸化ベンゾ
イル0.5gおよびエタノール300gからなる溶液
を61℃で24時間加熱して得られる重合体溶液
にさらにエタノールを加えて、5%エタノール溶
液とした。この溶液に実施例1で用いたガラス織
維入りポリプロピレンの板を1秒間浸漬し取り出

した後、100℃で30分間加熱した。この板に
ついて第7表に示す時間だけ水洗を行なった後、表
面抵抗を測定した。結果は第7表に示した。

実施例 10

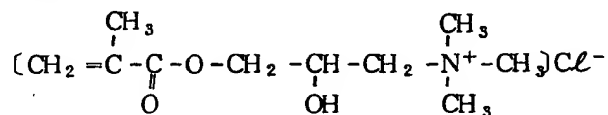


が40g、アクリルアミド60g、過酸化ベンゾ
イル0.5gおよびエタノール300gからなる溶
液を62℃で24時間加熱して得られる重合体溶
液にさらにエタノールを加えて5%エタノール溶
液とした。この溶液を用いて実施例9と同様の条

11

件でガラス繊維入りポリプロピレンの板に帯電防止処理を行つた後、表面抵抗を測定した。結果は第7表に示した。

実施例 11



が10g、酢酸ビニル90g、過酸化ベンゾイル0.5gおよびエタノール150gからなる溶液を60℃で10時間加熱して得られる重合体溶液にさらにエタノールを加えて5%エタノール溶液とした。この溶液を用いて実施例9と同様の条件でガラス繊維入りポリプロピレンの板に帯電防止処

12

理を行つた後、表面抵抗を測定した。結果は第7表に示す。

第7表

		実施例9	実施例10	実施例11
加熱温度 加熱時間			100℃ 30分	
水洗時間	0時間	$4 \times 10^{11} \Omega$	$5 \times 10^{11} \Omega$	$4 \times 10^{11} \Omega$
	2	8×10^{11}	8×10^{11}	7×10^{11}
	50	4×10^{12}	6×10^{12}	2×10^{12}
	100	—	—	—